Zur Kenntnis des Desoxybenzoins und verwandter Verbindungen

INAUGURAL-DISSERTATION

ZUR ERLANGUNG DER DOKTORWÜRDE

DER NATURWISSENSCHAFTLICHEN FAKULTÄT
DER JOHANN WOLFGANG GOETHE-UNIVERSITÄT
ZU FRANKFURT AM MAIN

vorgelegt von

Fritz W. Roell

aus Neu-Isenburg

1936

Dissertations-Druckerei F. W. Kalbfleisch in Gelnhausen.

Referent: Professor Dr. W. Borsche.

Tag der mündlichen Prüfung: 18. November 1935.

R. UNIV.
BIBLIOTHEEK
LEIDEN

Inhalts-Verzeichnis.

I. Kondensation von Oxymethylendesoxybenzoin mit Malonsäure

II. Desyljodid

III. β-Arylnaphtaline aus Desylessigsäuren

IV. Verlauf der Friedel-Crafts'schen Reaktion bei Ketonen und Carbonsäureestern

a) p-Benzoyl-benzylacetophenon

b) p-Acetyl-benzylacetophenon

c) p-Benzoyl-1,4-diphenylbutanon-1

d) p-Benzoyl-phenyl-(δ-phenylbutyl)keton

e) p-Acetyl-phenyl-(δ-phenylbutyl)keton

f) p-Benzoyl-phenylpropionsäureester

g) p-Benzoyl-γ-phenylbuttersäureester.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41547418_0067

Theoretischer Teil.

I. Kondensation von Oxymethylendesoxybenzoin mit Malonsäure.

Borsche und Niemann gelang es vor einiger Zeit Formylphenylessigsäure, Oxymethylencampher und einige andere Oxymethylenverbindungen mit Malonsäure zu α, β-ungesättigten Säuren zu kondensieren. Diese noch unveröffentlichten Untersuchungen bildeten den Ausgangspunkt vorliegender Arbeit. „Oxymethylendesoxybenzoin" (I)[1]) sollte mit Malonsäure zu β-Desylacrylsäure (II) kondensiert und letztere dann einer Reihe weiterer Untersuchungen unterworfen werden.

$$C_6H_5 \cdot CO \cdot \underset{\displaystyle C_6H_5}{\underset{|}{CH}} \cdot CHO \qquad\qquad CH_2\begin{cases} COOH \\ COOH \end{cases}$$

I

$$C_6H_5 \cdot CO \cdot \underset{\displaystyle C_6H_5}{\underset{|}{CH}} \cdot CH : CH \cdot COOH$$

II

Mehrere Versuche führten indessen immer wieder zu Desoxybenzoin, welches durch sein Dinitrophenylhydrazon nachgewiesen werden konnte. Es war nicht vorauszusehen, daß Formyldesoxybenzoin unter den Bedingungen der Reaktion wieder in Desoxybenzoin und Ameisensäure gespalten werden würde ; man hätte aus diesem Verhalten schließen können, daß dem Formyldesoxybenzoin nicht die ihm gewöhnlich zugeschriebene Konstitution zukommt, sondern die eines O-Formylderivates

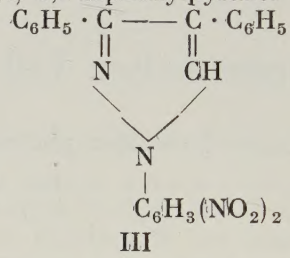
$$C_6H_5 \cdot CH : C\begin{cases} O \cdot CHO \\ C_6H_5 \end{cases}$$

Jedoch würde diese Formulierung mit seinem sonstigen Verhalten nicht übereinstimmen. Sie wird, wie ich fand, auch dadurch widerlegt, daß Oxymethylendesoxybenzoin mit 2,4-Dinitrophenyl-

---

[1]) Claisen B 22 S. 3278 (1889) ; W. Wislicenus A 379 S. 230 (1911).

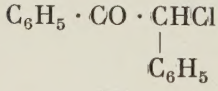
hydrazin ganz normal unter Pyrazolbildung reagiert. Ich erhielt 1-(2,4-Dinitro-phenyl)-3,4-diphenylpyrazol (III)



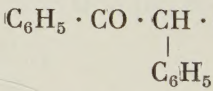
III

II. Desyljodid.

Vor einigen Jahren hat Ward[2]) ein sehr bequemes Verfahren zur Gewinnung von Desylchlorid (IV) aus Benzoin veröffentlicht. Desylchlorid sollte sich zu Malonester- und Acetessigestersynthesen verwenden lassen. Es sollte sich z. B. mit Na-malonester zu Desyl-malonester (V) umsetzen, von dem aus man besser als auf dem bisherigen Wege (siehe unter Abschnitt III) zur Desylessigsäure kommen müßte.



IV



V

Jedoch zeigte sich, daß Desylchlorid ebenso wie Desylbromid[3]) aus noch unbekannten Gründen nicht fähig ist, unter den üblichen Bedingungen mit Na-malonester und Na-acetessigester zu reagieren. Es war anzunehmen, daß Desylchlorid nach der Methode von Finkelstein[4]) mit Na-jodid in Aceton in Desyljodid übergeführt werden und daß dieses zur Umsetzung mit Na-malonester oder Na-acetessigester besser geeignet sein würde. In der Tat ist das bisher unbekannte Desyljodid, obwohl es luft- und lichtempfindlich ist, so ohne besondere Schwierigkeiten aus Desylchlorid zu erhalten. Aber es ließ sich wider Erwarten ebensowenig mit den Na-verbindungen der beiden Ester umsetzen, wie das Chlorid und das Bromid, sondern wurde durch sie zu Desoxybenzoin reduziert.. Außer diesem erhielt ich als Produkte der Reaktion nur undefinierbare Harze.

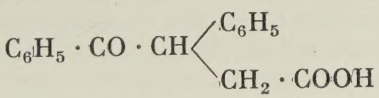
---

[2]) C 32 II S. 2458 Organ. Syn. 12 S. 20—21 (1932).
[3]) Limpricht A 155 S. 68 (1870).
[4]) B 43 S. 1528 (1910).

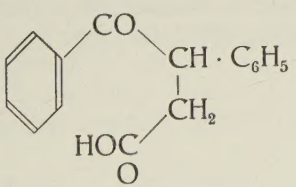
Die Desylhalogenide sind nicht leicht rein darzustellen, ihre Schmelzpunkte liegen auch nicht weit voneinander. Zu ihrer besseren Charakterisierung wollte ich mich ihrer 2,4-Dinitrophenylhydrazone bedienen. Es gelang mir aber nicht, diese darzustellen. Denn bei ihrer Umsetzung mit Dinitrophenylhydrazin wurde stets das Halogen in ihnen gegen Hydroxyl bezw. Wasserstoff ausgetauscht. Die Dinitrophenylhydrazone aus Desylchlorid und Desylbromid lieferten bei der Analyse Werte, die auf die Bruttoformel $C_{18}H_{18}O_5N_4$ des Benzoin-dinitrophenylhydrazons stimmten. Sie schmolzen übereinstimmend bei F. 221 bis 223°, aber 20° niedriger als ein Vergleichspräparat aus Benzoin. Die Ursache dieser Schmelzpunktsdifferenz habe ich nicht feststellen können. Es liegt nahe, sie in der Raumisomerie der beiden auf verschiedenen Wegen erhaltenen Präparate zu vermuten[5]). Aus Desyljodid bildete sich dasselbe Dinitrophenylhydrazon des Desoxybenzoins, das auch unmittelbar aus den Komponenten entsteht.

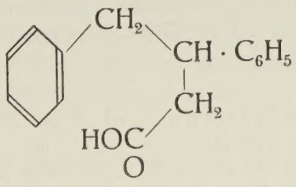
III. β-Arylnaphtaline aus Desylessigsäuren.

Die Umsetzung von Desylchlorid mit Na-malonester hatte ich untersucht in der Hoffnung, dadurch einen neuen vorteilhaften Weg zur Desylessigsäure

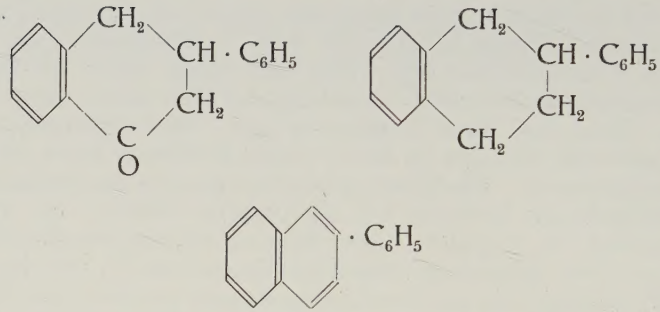


erschließen zu können. Desylessigsäure und ihre Substitutionsprodukte sollten mir als Ausgangsmaterialien zur Gewinnung von β-Arylnaphtalinen entsprechend folgender Formelreihe dienen:





[5]) Ueber zwei isomere Benzoin-phenylhydrazone von den Schmp. 158° und 106° siehe B 28 R, S. 788.

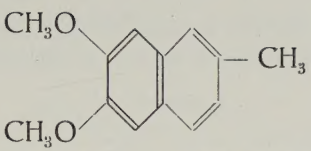


Nachdem der Weg über Desylchlorid sich als ungangbar erwiesen hatte, habe ich die Säure nach dem bisherigen Verfahren aus der Na-verbindung des Desoxybenzoins und Bromessigester[6]) dargestellt, das dafür erforderliche Desoxybenzoin aus Benzol und Phenylacetylchlorid nach Friedel-Crafts[7]). Man erhält es so leichter als durch Reduktion von Desylchlorid nach Zinin bezw. Thiele[8]). Die Derivate (Semicarbazon und Dinitrophenylhydrazon) des auf beiden Wegen dargestellten Desoxybenzoins stimmten in ihren Analysendaten und Schmelzpunkten völlig überein.

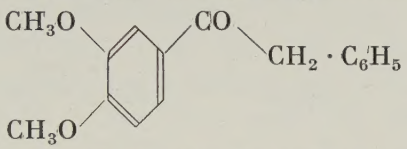
Bei der Reduktion nach Clemmensen liefert Desylessigsäure dieselbe β, γ-Diphenyl-buttersäure, die Japp, Lander[9]) aus ihr durch Reduktion mit rauchender Jodwasserstoffsäure erhielten. Ihr Chlorid läßt sich, wie schon v. Braun und Manz festgestellt haben[10]), durch Aluminiumchlorid zu Phenyl-3-tetralon-1 cyclisieren und dieses durch Reduktion nach Clemmensen und nachherige Dehydrierung in β-Phenylnaphtalin überführen. Damit war ein sehr abänderungsfähiges Verfahren zur Synthese von β-Arylnaphtalinen geschaffen. Ich habe zur Gewinnung von Phenyl-dimethoxynaphtalin diesen Weg benutzt. Man kann dieses Produkt, das als phenyliertes Analogon des Podophylomerondimethylaethers[11])

---

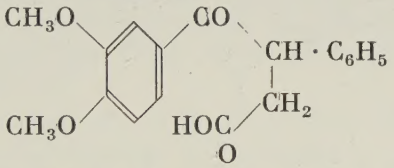
[6]) Knovenagel B 21 S. 1349 (1888); Thiele A 319 S. 163 (1901).
[7]) Graebe B 12 S. 1080 (1879).
[8]) A 149 S. 375; A 319 S. 163 (1869) (1901).
[9]) Soc. 71 S. 136, 154.
[10]) A 468 S. 264 (1929).
[11]) Borsche A 502 S. 264 (1932).



ein gewisses Interesse besitzt, aus Dimethoxydesoxybenzoin erhalten. Die Darstellung dieses Veratrylbenzylketons



ist noch nicht beschrieben[12]; ich bin deshalb im experimentellen Teil dieser Arbeit etwas ausführlicher darauf eingegangen, zumal für die Erzielung befriedigender Ausbeuten ein genaues Einhalten dieser Vorschrift notwendig ist. Seine Umsetzung mit Bromessigester zur Dimethoxydesylessigsäure



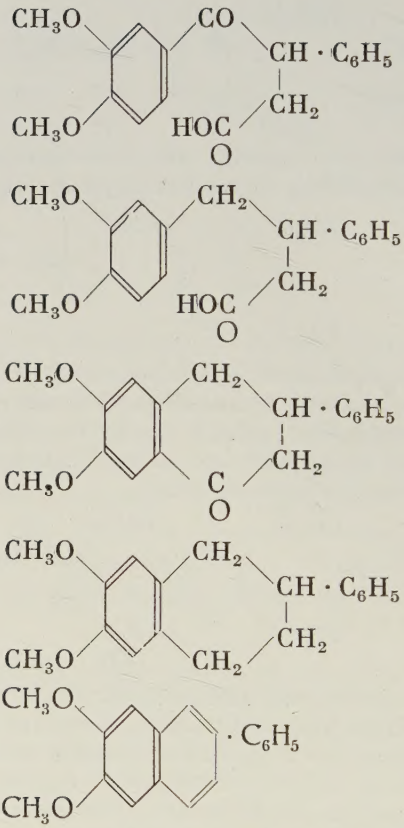
verläuft etwas glatter und mit besserer Ausbeute, als die Darstellung der einfachen Desylessigsäure. Dagegen treten bei der Reduktion der Säure nach Clemmensen unerwartete Verwicklungen auf. Bei genügend langer Dauer der Reduktion wird nämlich die intermediär entstehende β-Phenyl-γ-veratrylbuttersäure zum Teil zum β-Phenyl-β', γ'-dimethoxytralon cyclisiert und dieses weiter zum β-Phenyl-β', γ'-dimethoxytetralin reduziert[13]. Es gelang mir aus dem harzigen Gemisch der verschiedenen Reduktions- und Spaltprodukte (Verseifung einer oder beider Methoxygruppen) die beiden Hauptbestandteile, die β-Phenyl-γ-veratrylbuttersäure und das β-Phenyl-β', γ'-dimethoxytetralin zu isolieren. Aus letzterem erhielt ich durch Dehydrierung mittels Selen nach Ruzicka[14] das 2 Phenyl-6,7-dimethoxynaphtalin als fast farblosen, zähflüssigen Stoff.

---

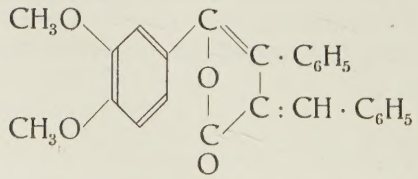
[12] C 32 I S. 3289 (1932)
Tiffenau Bull. Soc. chim. France 49 S. 1763 (1931).

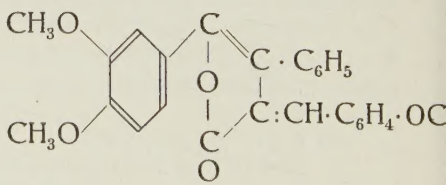
[13] Ueber das entsprechende Verhalten der 3,4-Dimethoxy-benzoylpropionsäure siehe Borsche u. Niemann A. 502 S. 264 (1932).

[14] Helv. Chem. 15 S. 140 (1932).



Außerdem habe ich die jetzt leicht zugängliche Dimethoxydesylessigsäure nach dem Verfahren von Borsche und Sauernheimer[15]) mit einigen aromatischen Aldehyden (Benzaldehyd und Anisaldehyd) zu den entsprechenden Benzal-diphenylcrotonlactonen kondensiert





[15]) B 47 S. 1114 (1914).

IV. Verlauf der Friedel-Crafts'schen Reaktion bei fettaromatischen Ketonen u. Carbonsäureestern.

A. Ketone.

Es ist auffallend, daß die Umsetzung von Phenylessigsäurechlorid und Benzol bei der Bildung von Desoxybenzoin stehen bleibt und auch unter veränderten Versuchsbedingungen nicht zu einem Diketon folgender Konstitution:

$$C_6H_5 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot C_6H_5$$

führt. Es scheint danach, daß die Fähigkeit der Carbonylgruppe einen mit ihr verbundenen Benzolkern gegen den Eintritt weiterer Carbonylgruppen bei der Friedel-Craftschen Reaktion zu schützen auch nach Zwischenschaltung einer Methylengruppe fortbesteht. Das Gleiche hat Borsche vor Jahren in einer nicht veröffentlichten Versuchsreihe für den Phenylessigester festgestellt.

Auf der anderen Seite läßt sich nach Borsche und Bütschli *w*-Phenyl-valeriansäure-phenylketon, dessen Carbonylgruppe durch 4 Methylengruppen vom Phenylkern getrennt ist, mit Benzoylchlorid glatt zu einem Diketon, (*w*-Benzoyl-butyl-)benzophenon

$$C_6H_5 \cdot CO \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot C_6H_5$$

umsetzen. Damit war folgende Fragestellung gegeben: wie weit muß eine Carbonylgruppe vom Benzolkern entfernt sein, um den normalen Ablauf der Ketonsynthese nach Friedel-Crafts nicht mehr zu beeinträchtigen? Ich habe deshalb folgende Ketone nach der Methode von Friedel-Crafts zu benzoylieren und acetylieren versucht: Desoxybenzoin, Benzylacetophenon, γ-Phenylbutyrophenon, Phenyl-(δ-phenylbutyl)keton und Dibenzylaceton[16]).

Die Ergebnisse, die ich dabei erhielt, habe ich in folgender Uebersicht zusammengefaßt:

---

[16]) Von ihnen wurden Benzylacetophenon und δ-Phenyl-valeriansäure-phenylketon durch katalytische Reduktion von Benzal- bezw. Cinnamalacetophenon gewonnen, *w*-Phenylbuttersäure-phenylketon aus *w*-Phenylbutyronitril und Phenylmagnesiumbromid.

Ausgangsketon	mit Benzoylchlorid	mit Acetylchlorid
$C_6H_5 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot C_6H_5$ F. 58°	—	—
$C_6H_5 \cdot CO(CH_2)_2 \cdot C_6H_5$ F. 72°	$C_6H_5 \cdot CO \cdot C_6H_4(CH_2)_2$ $C_6H_5 \cdot CO$ F. 92—93°	$CH_3 \cdot CO \cdot C_6H_4(CH_2)_2$ $C_6H_5 \cdot CO$ F. 72—73°
$C_6H_5 \cdot CO(CH_2)_3 \cdot C_6H_5$ F. 57°	$C_6H_5 \cdot CO \cdot C_6H_4(CH_2)_3$ $C_6H_5 \cdot CO$ F. 76°	
$C_6H_5 \cdot CO(CH_2)_4 \cdot C_6H_5$ F. 46°	$C_6H_5 \cdot CO \cdot C_6H_4(CH_2)_4$ $C_6H_5 \cdot CO$ F. 58°	$CH_3 \cdot CO \cdot C_6H_4(CH_2)_4$ $C_6H_5 \cdot CO$ F. 65°
$(C_6H_5 \cdot CH_2)_2 : CO$ Kp/12 mm 225°	? F. 112°	

Es zeigt sich also, daß schon beim Benzylacetophenon die inaktivierende Wirkung der CO-Gruppe im Vergleich zum Desoxybenzoin ganz erheblich abgeschwächt ist, noch mehr bei dem nächsthöheren Homologen, dem γ-Phenylbutyrophenon, bei dem praktisch nichts mehr davon zu spüren ist.

Mit den leichter zugänglichen Ketonen versuchte ich Kondensationen mit Acetylchlorid bezw. Essigsäureanhydrid. Das Verhalten der Ketone ist bei dieser Reaktion sehr verschieden: während bei dem Phenyl-(δ-phenylbutyl)keton mit Acetylchlorid und gewöhnl. subl. Aluminiumchlorid die Umsetzung vollkommen normal verlief, mußte ich bei dem Benzylacetophenon nicht nur das Acetylchlorid durch Acetanhydrid ersetzen, sondern die Reaktion mittels aktiviertem Aluminiumchlorid und fortwährendem Schütteln des Gemisches in Gang bringen. Interessant wegen der Größe des Moleküls sind die Kondensationsprodukte dieser Diketone mit aromatischen Aldehyden. Aus dem p-Acetyl-benzylacetophenon erhielt ich mit Benzaldehyd Cinnamoyl-benzylacetophenon:

$$C_6H_5 \cdot CH : CH \cdot CO \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot C_6H_5$$

Das p-Acetyl-phenyl-(δ-phenylbutyl)keton ließ sich mit Zimtaldehyd zum Cinnamal-p-acetyl-phenyl-(δ-phenylbutyl)keton kondensieren:

$$C_6H_5 \cdot CH : CH \cdot CH : CH \cdot CO \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot C_6H_5$$

Versuche, Phtalsäureanhydrid oder Bernsteinsäureanhydrid mit dem Benzylacetophenon usw. zu den entsprechenden Diketonsäuren

$$C_6H_5 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot COOH$$

bezw.

$$C_6H_5 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot C_6H_4 \cdot COOH$$

usw. zu vereinigen, hatten bisher keinen Erfolg. Beim Dibenzylaceton konnte ich mit Benzoylchlorid wohl ein festes, etwas klebriges Produkt erhalten (F. 112°); jedoch war es mir wegen der geringen Menge der vorhandenen Substanz nicht möglich, sie unmittelbar oder durch Ueberführung in ein Dinitrophenylhydrazon als Mono- oder Dibenzoyl-dibenzylaceton zu erweisen.

B. Ester.

Weniger glatt, als bei den Ketonen, verliefen die Umsetzungen bei den entsprechenden Estern, und zwar vermutlich, weil das Aluminiumchlorid teilweise verseifend auf die Ester wirkt und infolgedessen ein nicht unbeträchtlicher Teil davon für die Reaktion verloren geht.

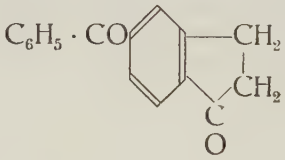
Dennoch habe ich aus Hydrozimtsäureester und *w*-Phenylbuttersäureester mit Benzoylchlorid in leidlicher Ausbeute die zugehörigen Benzophenonderivate

$$C_6H_5 \cdot CO \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot COOR$$

und

$$C_6H_5 \cdot CO \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot COOR$$

erhalten. In ihnen sollte der Benzolkern infolge der Benzoylierung der Friedel-Craftschen Reaktion nicht mehr zugänglich sein. In der Tat konnte ich das Chlorid der Benzoyl-hydrozimtsäure durch Aluminiumchlorid nicht zum Benzoylhydrindon



cyclisieren. Dagegen setzte es sich mit Benzol zu demselben Benzoyl-benzylacetophenon

$$C_6H_5 \cdot CO \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot C_6H_5$$

um, das ich schon früher aus Benzylacetophenon und Benzoylchlorid gewonnen hatte.

Experimenteller Teil.

I. Kondensation von Oxymethylendesoxybenzoin mit Malonsäure und Acetessigester.

Die Darstellung von ms-Oxymethylendesoxybenzoin geschieht nach der Vorschrift von Wislicenus[1]).

8,7 g ms-Oxymethylendesoxybenzoin werden mit 6,41 g Malonsäure in 6,1 ccm Pyridin und 0,6 ccm Piperidin 2 Stunden auf dem Wasserbad erwärmt. Die rotbraun gefärbte Lösung wird mit verdünnter Salzsäure versetzt, und das sich abscheidende Oel mit Aether aufgenommen, welcher mit Natriumsulfat getrocknet wird. Nach Abdampfen des Aethers hinterbleibt ein goldgelb gefärbtes Oel mit etwas stechendem Geruch, ungefähr 3 g.

Die evtl. gebildete Desylacrylsäure wurde mit der vierfachen Menge Methylalkohol-Schwefelsäure (1:10) 3 Stunden auf dem Wasserbad verestert, und nach dem Erkalten in die fünffache Menge Wasser gegossen. Aufarbeitung wie gewöhnlich. Destillation im Vakuum Kp/12 mm 180°

Analyse.

32,5 mg Subst.: 10,1 mg CO_2, 18,6 mg H_2O

berechnet:	C 77,1 %	H 5,72%
gefunden:	C 84,89%	H 6,41%
Desoxybenzoin:	C 85,67%	H 6,17%

Als Endprodukt erhielt ich demnach Desoxybenzoin, das ich durch sein Dinitrophenylhydrazon identifizieren konnte. F. 194°

36,7 mg Subst.: 86,5 mg CO_2, 13,5 mg H_2O

$C_{24}H_{20}O_6N_4$ berechnet:	C 63,8 %	H 4,29%
gefunden:	C 64,28%	H 4,12%

Der Mischschmelzpunkt ergab mit Desoxybenzoin-Dinitrophenylhydrazon keine Depression.

Dinitrophenylhydrazon des ms-Oxymethylendesoxybenzoin.

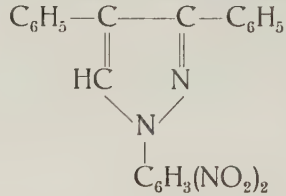
224 mg Oxymethylendesoxybenzoin werden in wenig absoluten Alkohol gelöst, darauf mit der Lösung von 200 mg Dinitro-

---

[1]) A 379, S. 230 (1911).

phenylhydrazin in 10 ccm absolutem Methanol und 2 Tropfen Salzsäure conc. versetzt. Es bilden sich gelbe Nadeln vom F. 176° (aus Alkohol)

(2,4-Dinitro-1 Phenyl)-3,4 Diphenyl-pyrazol.



48,2 mg Subst.: 115,4 mg CO_2, 15,6 mg H_2O
$C_{21}H_{14}O_4N_4$ (386,11) berechnet: C 65,3% H 3,66%
gefunden: C 65,3% H 3,62%
27,1 mg Subst.: 3,18 ccm N_2 (20°/770 mm)
berechnet: N 14,5 %
gefunden: N 13,85%

II. Desyljodid.

13,8 g Desylchlorid werden in Aceton gelöst, ebenso 9 g Natriumjodid in 60 ccm Aceton (1n). Nachdem beide Lösungen auf etwa —5° abgekühlt sind, werden sie unter möglichster Vermeidung von Tageslicht (Gefäße aus braunem Glas!) zusammengegossen. Das Gemisch färbt sich schwach braun und scheidet Natriumchlorid ab, welches nach einem Tage abfiltriert wird. Es hätte sich theoretisch 2,88 g Natriumchlorid bilden müssen, die gefundene Menge wog 2,7 g und war vollkommen jodfrei. Die braunrote Lösung wurde abgedampft, der Rückstand in Aether aufgenommen, diesen mit einer 10%igen Thiosulfatlösung bis zur Entfärbung durchgeschüttelt. Nach dem Trocknen über Calciumchlorid wurde der Aether abgedampft und der etwas schmierige Rückstand auf Ton abgepreßt. Die Substanz läßt sich aus Ligroin, Schwefelkohlenstoff und Methanol umkristallisieren. Jegliche Operation der Substanz in gelöstem Zustand mußte unter Lichtabschluß vollzogen werden, da sie sich sonst unter Jodabscheidung braun bis schwarzrot färbte. Ausbeute: (Rohprodukt) 10,5 g 54,5%
aus Methanol: 8 g 41,4% winzige Kristalle F 92—93°
39,7 mg Subst.: 76,9 mg CO_2, 12,8 mg H_2O
123,5 mg Subst.: 90,5 mg AgJ
$C_{14}H_{11}OJ$ (322) berechnet: C 52,17% H 3,44% J 39,42%
gefunden: C 52,83% H 3,61% J 39,61%

Desyljodiddinitrophenylhydrazon.

320 mg Desyljodid ($^1/_{1000}$ Mol) werden in absolutem Methanol gelöst, ebenso 200 mg Dinitrophenylhydrazin in 10 ccm abs. Methanol und 2 Tropfen Salzsäure conc. und zusammengegossen. Es scheidet sich bald ein kristalliner Niederschlag von Desoxybenzoin-Dinitrophenylhydrazon ab. F. 195—196°

37,5 mg Subst.: 87,2 mg CO_2, 13,9 mg H_2O

berechnet für Desyljodiddinitroph.:	C 47,80%	H 3,01%
gefunden:	C 63,42%	H 4,15%
Desoxybenzoin-dinitrophenylhydr.:	C 63,81%	H 4,29%

Der Mischschmelzpunkt mit Desoxybenzoin-dinitrophenylhydrazon (F. 196°) ergab keine Depression.

Kondensation des Desyljodids mit Na-Acetessigester und Na-Malonester.

3,2 g Desyljodid ($^1/_{100}$ Mol) werden in wenig Aether gelöst und zu 1,5 g Na-Acetessigester in ätherischer Suspension zugegeben. Es scheidet sich bald ein dünner Schlamm ab, welcher sich, nachdem das Gemisch eine Stunde im Sieden gehalten wird, etwas verstärkt und darauf abfiltriert wird; er konnte als Najodid nachgewiesen werden. Nach Abdampfen des Aethers hinterblieb ein braunes Harz, aus welchem ich zum größten Teil Desoxybenzoin isolieren konnte.

Ganz in der gleichen Weise verlief die Umsetzung mit Malonester, die zur Desylessigsäure führen sollte.

Die Dinitrophenylhydrazone beider Substanzen erwiesen sich als identisch mit dem des Desoxybenzoins F. 194°.

Dinitrophenylhydrazone der Desylhalogene.

Desylchlorid und Desylbromid werden nach den bekannten Vorschriften von W a r d[2]) und L i m p r i c h t[3]) dargestellt. Ihre Umsetzungen mit Dinitrophenylhydrazin verlaufen glatt. Sie zeigten nach mehrmaliger Umkristallisation aus Methanol und Chloroform den gleichen Schmelzpunkt F. 221—223°. Die Analyse ergab, daß nur ein einziges Produkt vorlag, nämlich das Benzoin-dinitrophenylhydrazon.

37,4 mg Subst. I : 84,2 mg CO_2, 13,9 mg H_2O

---

[2]) C 32 II, S. 2458.
[3]) A 155, S. 68 (1870).

4,084 mg Subst. II : 9,202 mg CO_2, 1,525 mg H_2O

ber. f. Desylchloriddinitroph.:	C 58,46%	H 3,68%
ber. f. Desylbromiddinitroph.:	C 52,75%	H 3,32%
ber. f. Benzoin-dinitroph. F. 241°:	C 61,23%	H 4,08%
gef. Subst. I (Chlorid):	C 61,41%	H 4,16%
gef. Subst. II (Bromid)	C 61,44%	H 4,18%

Die Mischschmelzpunkte bezüglich des Benzoin-Dinitrophenylhydrazons F. 241° ergaben keine Depression.

III. β-Arylnaphtaline aus Desylessigsäuren.

Die Darstellung von Desoxybenzoin aus Phenylessigsäurechlorid nach Friedel-Crafts verläuft glatt. Aus 60 g Phenylessigsäurechlorid wurden 63 g Desoxybenzoin erhalten, 88%. Desoxybenzoin ist mit Wasserdämpfen etwas flüchtig und kristallisiert im Kühler in weißen Kristallen. Zum Vergleich der Desoxybenzoine verschiedenartigen Ursprungs a) aus Phenylessigsäurechlorid, b) aus Desylchlorid dienten ihre Derivate.

Semicarbazon und Dinitrophenylhydrazon des Desoxybenzoins.

Aus den Analysenwerten und Schmelzpunkten konnte man die völlige Indentität der beiden auf verschiedenen Wegen gewonnene Produkte erkennen:

Schmelzpunkte,

Ia	Semicarb. des Desoxybenzoins aus Phenylessigsäurechlorid	F. 144°
Ib	Semicarb. des Desoxybenzoins aus Desylchlorid	F. 144°
IIa	Dinitroph. d. Desoxybenzoins aus Phenylessigsäurechlorid	F. 196,5°
IIb	Dinitroph. d. Desoxybenzoins aus Desylchlorid	F. 196,5°

Die entsprechenden Mischschmelzpunkte zeigten keine Depression.

31,8 mg Ia Subst.: 82,2 mg CO_2, 16,5 mg H_2O
ber.: C 71,11% H 5,97%
gef.: C 70,50% H 5,81%

36,8 mg Ib Subst.: 95,6 mg CO_2, 18,6 mg H_2O
ber.: C 71,11% H 5,97%
gef.: C 70,85% H 5,65%

35,8 mg IIa Subst.: 84,4 mg CO_2, 13,7 mg H_2O
ber.: C 63,81% H 4,29%
gef.: C 64,30% H 4,28%
38,2 mg IIb Subst.: 89,8 mg CO_2, 14,2 mg H_2O
ber.: C 63,81% H 4,29%
gef.: C 64,14% H 4,16%

β, γ-Diphenylbuttersäure.

Die Darstellung der Desylessigsäure bereitet bei genauer Einhaltung der Vorschrift[4]) keine besonderen Schwierigkeiten.

2,5 g Desylessigsäure werden mit 100 ccm Salzsäure (1:1) 5 Stunden lang mit 15 g amalgam. Zink gekocht. Nach jeder Stunde werden etwa 5 ccm Salzsäure conc. zugegeben.

Da sich als Nebenreaktion Zinksalze bilden, und diese sich schlecht mit Aether behandeln lassen, ist es vorteilhaft, die Diphenylbuttersäure mit Chloroform oder besser noch mit Methylenchlorid auszuziehen. Nach dem Trocknen und Abdampfen des Methylenchlorids hinterbleibt ein zähflüssiges Produkt, welches nach einigen Wochen zu einer steinharten Masse erstarrt. Kp/0,2 mm 176—181°. 1,5 g 62,5% Ausb. Die in der Literatur durch Reduktion der Desylessigsäure mittels rauchender Jodwasserstoffsäure angegebene Diphenylbuttersäure F. 93° ist mit dieser identisch.

40,6 mg Subst.: 118,5 mg CO_2, 24,2 mg H_2O
$C_{16}H_{16}O_2$ (240,13) berechnet: C 79,96% H 6,72%
gefunden: C 79,6 % H 6,67%

β-Phenyltetralon.

4 g β, γ-Diphenylbuttersäure werden mit der doppelten Menge Thionylchlorid übergossen. Nach 24 Stunden wird das überschüssige Thionylchlorid im Vakuum abdestilliert. Der flüssige Rückstand wird mit der vierfachen Menge Schwefelkohlenstoff aufgenommen und mit 6 g Aluminiumchlorid versetzt. Nach der üblichen Aufarbeitung erhält man ein bräunliches Produkt, das zunächst noch flüssig bleibt, später aber erstarrt. 30% Ausbeute. Aus Alkohol weiße Kristalle F. 65°.

Dinitrophenylhydrazon des β-Phenyltetralons.

Das sofort tiefrot ausfallende Dinitrophenylhydrazon muß öfters umkristallisiert werden, um ein einigermaßen reines Produkt zu bekommen. F. 238°. Als Kristallisationsmittel eignet sich

[4]) Thiele A 319, S. 169 (1901)

Alkohol mit Chloroform gemischt.
37,0 mg Subst.: 87,2 mg CO_2, 14,2 mg H_2O
37,2 mg Subst.: 4,38 ccm N_2 (20°/755 mm)
$C_{22}H_{18}O_4N_4$ (402,14)
berechnet (ohne H_2O): C 65,65% H 4,51% N 13,92%
$C_{22}H_{18}O_4N_4 + {}^1/_2\ H_2O$ (411,14)
berechnet (mit ${}^1/_2\ H_2O$): C 64,21% H 4,66% N 13,62%
gefunden: C 64,28% H 4,29% N 13,63%

Die Dinitrophenylhydrazone lassen sich schwer verbrennen; möglich, daß die Substanz noch ${}^1/_2$ Mol Kristallwasser enthält.

Dimethoxydesoxybenzoin.

(Veratrylbenzylketon)

a) Veratrol.

Zur Darstellung des Veratrols möchte ich noch erwähnen, daß nicht 76 g Dimethylsulfat, wie es die Literatur[5]) angibt, sondern mindestens 228 g Dimethylsulfat für die Methylierung von 100 g Brenzcatechin notwendig sind. Zur weiteren Verarbeitung muß das Veratrol vollkommen rein und frei von jeglichen Methylsulfatspuren sein. Aus 100 g Brenzcatechin erhielt ich 112 g Veratrol Kp/10 mm 98°, 88% Ausbeute.

b) Phenylacetylchlorid.

75 g Phenylessigsäure werden mit einem Ueberschuß von 50 g Phosphortrichlorid übergossen und unter Abschluß von Feuchtigkeit mittels Phosphorpentoxyd 2 Stunden auf 30—40° Wasserbadtemperatur gehalten, bis die Chlorwasserstoffentwicklung nachgelassen hat; darauf noch etwa 10—15 Stunden bei 25 bis 30° stehen lassen, wobei selbstverständlich auf peinlichste Vermeidung von feuchter Luft zu achten ist. Die beiden Schichten (phosphorige Säure und Phenylacetylchlorid) werden im Scheidetrichter getrennt, das Säurechlorid durch Destillation im Vakuum gereinigt Kp/10 mm 94°, 90% Ausbeute.

Die Darstellung des Phenylessigsäurechlorids mit Hilfe von Thionylchlorid verläuft ebenfalls sehr glatt, jedoch treten hierbei meistens intensive Färbungen des Chlorids auf. Die Ausbeute ist weniger gut und in Anbetracht des teuren Thionylchlorids (man benötigt zu 75 g Säure 190 ccm = 106 g Thionychlorid purissimum) ist es wirtschaftlicher mit Phosphortrichlorid zu chlorieren. Auch läßt sich evtl. unumgesetzte Phenylessigsäure wieder zurückgewinnen.

---

[5]) Perkin Soc. 89, S. 1649 (1906).

c) Veratrylbenzylketon.

Zu einer Mischung von 26 g Phenylacetylchlorid und 23,2 g Veratrol in 200 ccm getrocknetem Nitrobenzol gibt man nach und nach in kleinen Portionen 34 g Aluminiumchlorid; dabei ist der Reaktionskolben mit Eiswasser zu kühlen. Das Reaktionsgemisch färbt sich braunrot bis dunkelbraun und wird etwa 10 Stunden bei gewöhnlicher Temperatur sich selbst überlassen. Es tritt langsam eine Chlorwasserstoffentwicklung ein, die nach 1-stündigem Erwärmen auf dem Wasserbad bei 50—60° verschwindet. Nach der Zersetzung mit Eis und Salzsäure conc. 1:1 wird das Nitrobenzol mit Wasserdampf restlos entfernt. Der Rückstand wird am besten mit Methylenchlorid aufgenommen und über Calciumchlorid getrocknet F. 91° (Lit. F. 92—93°) Kp/0,2 mm 220 bis 225°, 65% Ausbeute. Das Keton läßt sich gut aus Aethanol umkristallisieren (gelblichweiße Nadeln).

Dinitrophenylhydrazon des Veratrylbenzylketons.

Die Umsetzung des Veratrylbenzylketons mit Dinitrophenylhydrazin verläuft ebenfalls glatt. F. 196°.

46,9 mg Subst.: 105,2 mg CO_2, 19,7 mg H_2O

$C_{22}H_{19}O_6N_4$ (435,15)	berechnet:	C 60,67%	H 4,30%
	gefunden:	C 61,17%	H 4,70%

Dimethoxydesylessigsäure.

13 g Dimethoxydesoxybenzoin ($^1/_{20}$ Mol) werden zu einer Lösung von 1,2 g Natrium in 23 g abs. Alkohol zugegeben. Darauf wird das Gemisch auf —10° abgekühlt und langsam tropfenweise mit dem ebenfalls auf diese Temperatur abgekühlten Bromessigester (8,4 g) versetzt. Nach einer $^1/_2$ Stunde wird das Reaktionsgemisch auf dem Wasserbad erwärmt und mit 50 ccm 12%iger Kalilauge verseift. Die Verseifung ist nach 2 Stunden beendet. Sobald die Lösung erkaltet ist, wird mit der fünffachen Menge Wasser verdünnt und vom abgeschiedenen Dimethoxydesoxybenzoin (ungef. 5 g) abfiltriert. Das Filtrat wird mit Salzsäure conc. angesäuert, worauf sich die Dimethoxydesylessigsäure als gelbbraune zähflüssige Substanz abscheidet.
Rohprodukt: 9 g 57% Ausbeute.

Zur Reinigung der Säure läst man sie in Ammoniak oder Kalilauge und fällt, nachdem man etwaige Trübung mit Aether fortgenommen hat, mit Salzsäure conc. (unter Eiskühlung langsames Zutropfen der Säure) die Säure wieder aus. 5,8 g F. 107° 37% Ausbeute.

Aus 50%igem Methanol erhält man sie in weißen strahlenförmigen Nadelbüschel F. 114°.

35,3 mg Subst.: 88,5 mg CO_2, 18,9 mg H_2O

$C_{18}H_{18}O_5$ (314,14) berechnet: C 68,76% H 5,77%

(bei 100° im Vakuum gefunden: C 68,38% H 6,01%

über P_2O_5 getrocknet).

β-Phenyl-γ-Veratrylbuttersäure.

3,14 g Dimethoxydesylessigsäure werden mit 13 g Zink (in 20 ccm 5%iger Sublimatlösung amalgamiert) in 100 ccm Salzsäure (1:1) 5 Stunden lang gekocht. Jede Stunde eine erneute Zugabe von 5 ccm Salzsäure conc. Bei genügend langem Stehenlassen des Reduktionsgemisches wird die anfangs ölig auf der Oberfläche schwimmende β-Phenyl-γ-Veratrylbuttersäure zähflüssig und schließlich fest. Nach wiederholtem Ausziehen mit Methylenchlorid wird diese Lösung mit Soda gründlich durchgeschüttelt, wodurch β-Phenyl-γ-Veratrylbuttersäure vollkommen aufgenommen wird. Man fällt sie wieder mit Salzsäure und nimmt sie nochmals mit Methylenchlorid auf. Nach dem Trocknen über Calciumchlorid und Abdampfen des Solvens bleibt die Säure als braungelbes Oel zurück, welches nach 24 Stunden langsam erstarrt. 1,8 g Säure F. 91°—92° 60% Ausbeute.

1. Aus verdünntem Methanol 1,1 g F. 100°.
2. Aus verdünntem Methanol 0,8 g F. 104°.

4,02 mg Subst.: 10,58 mg CO_2, 2,36 mg H_2O

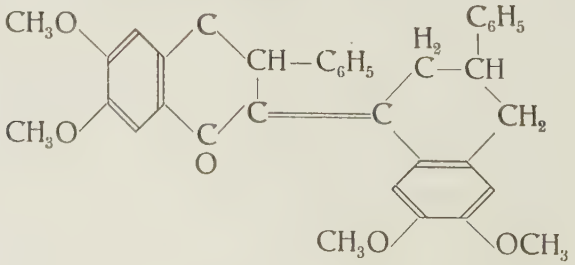
$C_{18}H_{20}O_4$ (300,16) berechnet: C 71,96% H 6,72%

gefunden: C 71,78% H 6,57%

β-Phenyl-β', γ'-Dimethoxytetralon.

(acβ-Phenyl-arβ, γ-Dimethoxytetralon)

0,4 g β-Phenyl-γ-Veratrylbuttersäure werden mit 2 ccm Phosphortrichlorid übergossen, 2 Tage stehen lassen, darauf das überschüssige Phosphortrichlorid abdestilliert. Beim Destillieren des β-Phenyl-γ-Veratrylbuttersäurechlorids geht dieses anscheinend in das Tetralon über und kondensiert sich durch Abspaltung von 1 Mol Wasser mit sich selbst.



Infolge sterischer Hinderung durch ortho-ständigen Substituenten ist die Bildung eines Dinitrophenylhydrazons nicht möglich.
3,881 mg Sbst.: 11,28 mg CO_2, 2,10 mg H_2O

$C_{18}H_{18}O_3$ (282,13) monomolekular		
ber. monomol.:	C 76,6 %	H 6,39%
$C_{36}H_{34}O_5$ (546,27) bimolekular		
ber. bimolek.:	C 79,08%	H 6,27%
gefunden:	C 79,27%	H 6,07%

Molekulargewichtsbestimmung.
1. M — 298, 2. M — 268.
Die Substanz zersetzt sich augenscheinlich beim Erhitzen auf 170° mit Campher.

β-Phenyl-β', γ'-Dimethoxytetralin.

(acβ-Phenyl-arβ, γ-Dimethoxytetralin)

Das bei der Clemmensen reduktion der Dimethoxydesylessigsäure entstehende Rohprodukt wird mit Methylenchlorid aufgenommen und dieses mit Natriumcarbonat in Lösung durchgeschüttelt. Nachdem also die sauren Bestandteile entfernt waren, hinterbleibt nach dem Abdampfen des Methylenchlorids eine braune zähflüssige Masse. Kp/0,2 mm 200—240°.
Aus 50%igem Methanol erhält man weiße Nadeln F. 76°.
3,908 mg Subst.: 11,49 mg CO_2, 2,64 mg H_2O

$C_{18}H_{20}O_2$ (268,16)	berechnet: C 80,55%	H 7,52%
	gefunden: C 80,19%	H 7,56%

Methoxylbestimmung.
3,960 mg Subst.: 6,98 mg AgJ

berechnet:	CH_3O 23,14%
gefunden:	CH_3O 23,29%

2-Phenyl-6,7-Dimethoxynaphtalin.

1,2 g acβ-Phenyl-arβ,γ-Dimethoxytetralin werden mit 1,2 g rotem Selen vermischt und 36 Stunden im Metallbad auf 285—295° erhitzt. Es entweicht Selenwasserstoff. Nach dem Erkalten zerkleinert man den schwarzen metallisch aussehenden Regulus und zieht das Pulver mit Aether und Methylenchlorid aus. Die Lösungen sind dunkelbraun bis schwarzbraun gefärbt. Nach dem Abdampfen des Solvens bleibt ein braunes Produkt, das bei 180—190° unter 13 mm Druck übergeht, zurück. Die Substanz konnte nicht zum Kristallisieren gebracht werden, auch bildete sich kein Pikrat.
34,4 mg Subst.: 102,2 mg CO_2, 20,2 mg H_2O

$C_{18}H_{16}O_2$ (264,13)	berechnet: C 81,78%	H 6,11%
	gefunden: C 81,03%	H 6,57%

1-Benzal-2-Phenyl-3-Veratryl$\triangle^2$crotonlacton.

2,8 g Dimethoxydesylessigsäure werden mit 2,2 g wasserfr. Natriumacetat und 1,9 g Benzaldehyd in 10 ccm Acetanhydrid gelöst und 5 Stunden lang auf dem Wasserbad erwärmt. Die Lösung färbt sich tiefrot. Nach dem Erkalten erstarrt das Reaktionsprodukt teilweise in kleinen Kristallen. Um überschüssiges Acetanhydrid und Benzaldehyd vollkommen zu entfernen, muß der Kristallkuchen mindestens dreimal mit Methanol ausgekocht werden. Für ein analysenreines Produkt ist öfteres Umkristallisieren aus Eisessig notwendig. Rohprodukt ungefähr 4 g F. 170°.
Nach dem 1. Umkristall. — 2,5 g F. 189—190°.
Nach dem 2. Umkristall. — 2 g F. 190—195° 58% Ausb.
Nach dem 3. Umkristall. — 1,5 g F. 195°
orangefarbene Rhomben.
40,7 mg Subst.: 116,4 mg CO_2, 17,8 mg H_2O
$C_{25}H_{20}O_4$ (384,16) berechnet: C 78,09% H 5,25%
gefunden: C 78,00% H 4,89%

1-p-Methoxybenzal-2-Phenyl-3-Veratryl$\triangle^2$crotonlacton.

1 g Dimethoxydesylessigsäure ($^1/_{300}$ Mol) werden mit 0,7 g wasserfr. Natriumacetat fein zerrieben; zu dieser Mischung werden 0,8 g Anisaldehyd in 4 ccm Acetanhydrid zugegeben. Man erwärmt 5 Stunden im Oelbad auf 130—135°, wobei die anfangs gelbliche Farbe sich allmählich ins Dunkelrote bis Schwarzbraune vertieft. Beim Erkalten erstarrt das Reaktionsgemisch zu einer fast schwarz aussehenden Masse. Diese wird zwei- bis dreimal mit Methanol (zur Entfernung des Acetanhydrid und Benzaldehyd) ausgekocht. Man filtriert von unlösl. bezw. schwerlösl. Lacton ab und trocknet dieses auf Ton F. 152° 1 g 76% Ausbeute.
Aus Eisessig F. 165° braune Nadeln.
36,8 mg Subst.: 101,6 mg CO_2, 17,5 mg H_2O
$C_{26}H_{22}O_5$ (414,18) berechnet: C 75,33% H 5,36%
gefunden: C 75,30% H 5,32%

IV. Verlauf der Friedel-Craftschen Reaktion bei Ketone und Carbonsäureester.

A. Ketone.

Benzylacetophenon.

Bei der Hydrierung des Benzalacetophenons[6]) mittels Palladiumtierkohle[7]) ist stets die entsprechende Wasserstoffmenge

[6]) v. Kostanecki B 29, S. 1492 (1896).
[7]) organic. Syntheses 8 (New York 1928) S. 36.

einzuhalten, da sonst das Keton weiter zum sekundären Alkohol reduziert wird. Auch ist es zweckmäßig die Hydrierung in abs. Methanol bei etwa 35—40° vorzunehmen und statt Platinoxyd Palladiumtierkohle als Katalysator zu verwenden. 20 g Benzalacetophenon ergeben 19,4 Benzalacetophenon (Rohprodukt) und ungefähr 0,8 g 1,3 Diphenylpropanol Kp. 330/332°.

Dinitrophenylhydrazon.

210 mg Benzylacetophenon gelöst in abs. Methanol und 400 mg Dinitrophenylhydrazin in 20 ccm Methanol und 2 Tropfen Salzsäure conc. werden zusammengegossen. 300 mg Rohprodukt F. 178° umkristallisiert aus einer Mischung von Chloroform und Alkohol erhält man orangerote Blättchen F. 182—183°.

32,3 mg Subst.: 76,7 mg CO_2, 13,9 mg H_2O

$C_{21}H_{18}O_4N_4$ (390,14)	berechnet:	C 64,59%	H 4,65%
	gefunden:	C 64,76%	H 4,82%

p-Benzoyl-benzylacetophenon.

2,1 g Benzylacetophenon werden in 25 ccm Schwefelkohlenstoff gelöst mit 1,4 g Benzoylchlorid versetzt und zu dieser Mischung werden nach und nach 2 g Aluminiumchlorid zugegeben. Die Lösung färbt sich gelbbraun. Nach Abdestillieren des Schwefelkohlenstoffs wird der Rückstand auf 5 g Eis gegossen, mit Salzsäure 1:1 angesäuert, darauf mit Aether aufgenommen und diesen zweimal mit verdünnter Natronlauge durchgeschüttelt. Der Aether wird nach dem Trocknen über Calciumchlorid abdestilliert, und der Rückstand, welcher alsbald erstarrt, aus Methanol umkristallisiert. 2,2 g F. 92—93° 70% Ausb. weiße Blättchen.

4,354 mg Subst.: 13,46 mg CO_2, 2,37 mg H_2O

$C_{22}H_{18}O_2$ (314,14)	berechnet:	C 84,08%	H 5,79%
	gefunden:	C 84,31%	H 6,09%

Bisdinitrophenylhydrazon.

Umsetzung wie üblich. F. 250°. Auch hier ist es möglich, daß das Produkt $^1/_2$ Mol Kristallwasser enthält.

4,364 mg Subst.: 9,60 mg CO_2, 1,52 mg H_2O

3,918 mg Subst.: 0,517 ccm N_2 (18°/764 mm)

$C_{34}H_{26}O_8N_8$ (674,27)			
berechnet (ohne H_2O):	C 60,51%	H 3,89%	N 16,6 %
$C_{34}H_{26}O_8N_8 + {}^1/_2\ H_2O$ (683,27)			
berechnet (mit H_2O):	C 59,72%	H 3,98%	N 16,39%
gefunden:	C 60,00%	H 3,90%	N 15,56%

p-Acetyl-benzylacetophenon.

4,2 g Benzylacetophenon werden in 50 ccm Schwefelkohlenstoff und 2,5 g Acetanhydrid gelöst. Unter fortgesetztem Rühren gibt man 8 g aktiviertes Aluminiumchlorid hinzu und hält das Reaktionsgemisch noch etwa 1 Stunde auf dem Wasserbad im Sieden. Die Aufarbeitung geschieht wie gewöhnlich. 4,2 g Rohprodukt; aus Methanol 3,5 g F. 72—73° 69% Ausbeute.

46,2 mg Subst.: 136,7 mg CO_2, 27,5 mg H_2O

berechnet:	C 80,91%	H 6,4 %
gefunden:	C 80,7 %	H 6,66%

Bisdinitrophenylhydrazon.

Rote Blättchen F. 195°.

34,6 mg Subst.: 5,3 ccm N_2 (19°/756 mm)

$C_{29}H_{24}O_8N_8$ (612,25) berechnet: N 18,31%

gefunden: N 18,13%

Benzal-acetyl-benzylacetophenon.

1,5 g p-Acetyl-benzylacetophenon werden mit 0,63 g Benzaldehyd in 10 g Alkohol und 1 g 10%iger Natronlauge ca. 30 Stunden sich selbst überlassen. Es scheidet sich ein öliges gelbbraunes Produkt ab. Nach dem Ansäuern wird der Alkohol und Benzaldehyd mit Wasserdampf entfernt und der Rückstand mit Aether aufgenommen, 2,8 g Rohprodukt. Kp/12 mm 160—175°. Es geht ein orangefarbenes zähflüssiges Oel über, das nach einiger Zeit erstarrt F. 94°. Aus Methanol erhält man gelbliche Nadeln 1,1 g F. 98° 54% Ausbeute.

42,3 mg Subst.: 130,8 mg CO_2, 22,9 mg H_2O

$C_{24}H_{20}O_2$ (340,16) berechnet: C 84,67% H 5,93%

gefunden: C 84,33% H 6,06%

Bisdinitrophenylhydrazon.

Erst nachdem man durch mehrmaliges Umkristallisieren Beimengungen von Monodinitrophenylhydrazon beseitigt hat, erreicht man den Schmelzpunkt von F. 240—243°.

37,3 mg Subst.: 5,0 ccm N_2 (19°/756 mm)

$C_{36}H_{28}O_8N_8$ (700,28) berechnet: N 16,01%

gefunden: N 15,58%

Versuche Benzylacetophenon mit Bernsteinsäureanhydrid oder Phtalsäureanhydrid umzusetzen.

4,2 g Benzylacetophenon (210) und 2 g fein pulverisiertes Bernsteinsäureanhydrid werden in 20 g getrocknetem Nitrobenzol teils gelöst, teils suspendiert. Unter fortwährendem Rühren wer-

den nach und nach 4 g Aluminiumchlorid (133) zugegeben. Es setzt langsam eine Chlorwasserstoffentwicklung unter merklichem Temperaturanstieg und Dunkelfärbung des Reaktionsgemisches ein. Nach 24stündigem Rühren wird gelinde auf dem Wasserbad erwärmt. Bei der Aufarbeitung ist folgendes zu beachten: Nach vorsichtiger Zersetzung des Kolbeninhaltes mit Eis und Salzsäure 1:1 und Entfernung des Nitrobenzols mit Wasserdampf liegt im Rückstand möglicherweise ein Gemisch von γ-p-Benzylacetophenon-propionsäure, Bernsteinsäure und Benzylacetophenon vor. Die sauren Bestandteile können demnach mit Natriumcarbonatlösung ausgezogen werden und müssen nach dem Ansäuern wieder ausfallen. Die Lösung bleibt jedoch nach dem Versetzen mit Salzsäure klar (Bernsteinsäure löst sich in Wasser), es findet also keine Umsetzung zu γ-Benzylacetophenon-propionsäure statt. Das unumgesetzte Benzylacetophenon kann zurückgewonnen werden. Nachdem in weiteren Ansätzen die spontane Selbsterwärmung während des Zugebens von Aluminiumchlorid durch Eiskühlung abgeschwächt wird oder die Umsetzung in niedriger siedenden Solventien (Schwefelkohlenstoff oder Petroäther) geschieht, bleiben alle Variationen erfolglos; auch ein Ersatz des Bernsteinsäureanhydrids durch Phtalsäureanhydrid führt zu keinem Resultat.

γ-Phenylbutyrophenon.

(1,4-Diphenylbutanon(-1)).

Zur Darstellung des γ-Phenylbutyrophenons kann neben der Vorschrift von Störmer und Schenk[8]) oder der Gewinnung aus γ-Phenylpropylmagnesiumbromid folgende Methode Beachtung finden:

1,5 g Magnesiumspäne werden in 10 g Brombenzol und 25 ccm abs. Aether gelöst, eine ½ Stunde auf dem Wasserbad gekocht und darauf (nach vorheriger Eiskühlung) 9 g Phenylbuttersäurenitril gelöst in 25 ccm abs. Aether zutropfen lassen. Nachdem man noch etwa 1 Stunde auf dem Wasserbad im Sieden gehalten hat, zersetzt man mit Eis und Salzsäure 1:1 und arbeitet wie jede andere Grignardreaktion auf. 12 g Rohprodukt F. 48° 86% Ausb. Kp/0,2 mm 160—180° 8 g F. 57° 57% Ausb.

Dinitrophenylhydrazon.

Filzige Nadeln F. 145°.

43,0 mg Subst.: 103,6 mg CO_2, 19,8 mg H_2O

[8]) B 61 S. 2312—23 (1928).

$C_{22}H_{20}O_4N_4$ (404,16) berechnet: C 65,32% H 4,99%
gefunden: C 65,69% H 5,15%

p-Benzoyl-1,4-Diphenylbutanon (—1).

3,2 g γ-Phenylbutyrophenon werden mit 2 g Benzoylchlorid puriss. in 30 ccm getrocknetem Schwefelkohlenstoff gelöst, darauf 2 g Aluminiumchlorid zugegeben. Es tritt eine langsame Chlorwasserstoffentwicklung ein. Nach 5stündigem gelindem Erwärmen auf dem Wasserbad wird der Schwefelkohlenstoff abgedampft. Der Rückstand wird mit Salzsäure und Eis 1:2 zersetzt, mit Aether aufgenommen, diesen über Calciumchlorid getrocknet und dann abdestilliert. 3,5 g Rohprodukt 75% Ausbeute. Die Reinigung geschieht durch mehrfaches Fraktionieren.

Man erhält ein Produkt, das bei F. 65° schmilzt und sich aus Methanol umkristallisieren läßt F. 79°.

41,0 mg Subst.: 126,7 mg CO_2, 22,1 mg H_2O
$C_{23}H_{20}O_2$ (328,16) berechnet: C 84,10% H 6,14%
gefunden: C 84,28% H 6,03%

Bisdinitrophenylhydrazon.

Nach fünfmaligem Umkristallisieren aus Chloroform und Methanol wird der Schmelzpunkt konstant. Er steigt von 102° an aufwärts bis F. 149°. Das Dinitrophenylhydrazon ist zunächst ölig und kann als Gemisch von Mono- und Bisdinitrophenylhydrazon betrachtet werden.

37,9 mg Subst.: 85,5 mg CO_2, 13,2 mg H_2O
$C_{35}H_{28}O_8N_8$ (688,28) berechnet: C 61,02% H 4,10%
gefunden: C 61,52% H 3,90%

Phenyl-(δ-phenylbutyl)-Keton.

Das nach den Angaben von Scholz[9]) dargestellte Cinnamalacetophenon muß für die nachfolgende Hydrierung frei von jeglichen Verunreinigungen sein F. 102°. Wie bei der Darstellung des Dibenzylacetons verläuft die Hydrierung[10]) besonders glatt und schnell, wenn die Wasserstoffaufnahme bei 35—40° stattfindet. Als Lösungsmittel dient Methanol, als Katalysator Palladiumtierkohle. 11,5 g Cinnamalacetophenon ergeben 10,5 g Phenyl-(δ-phenylbutyl)keton, welches nach einiger Zeit fest wird und bei F. 46° schmilzt 90% Ausb.

---

[9]) B 28 S. 1730 (1895).
[10]) Borsche B 45 S. 46 (1912).

Dinitrophenylhydrazon.

Goldgelbe Blättchen F. 163°.

35,1 mg Subst.: 4,1 ccm N_2 (18°/756 mm)

$C_{23}H_{22}O_4N_4$ (418,18) berechnet: N 13,39%
gefunden: N 13,63%

p-Benzoyl-Phenyl-(δ-phenylbutyl)keton.

4,7 g Phenyl-(δ-phenylbutyl)keton (238) werden in 50 ccm Schwefelkohlenstoff gelöst, mit 2,8 g Benzoylchlorid versetzt, darauf 5 g Aluminiumchlorid zugegeben. Nach 1stündigem Erwärmen auf dem Wasserbad folgt die Aufarbeitung wie gewöhnlich. 4,5 g Rohprodukt 80% Ausbeute. Aus Methanol F. 58° 4,2 g 62% Ausb.

43,1 mg Subst.: 133,2 mg CO_2, 25,5 mg H_2O

$C_{24}H_{22}O_2$ (342,18) berechnet: C 84,17% H 6,48%
gefunden: C 84,28% H 6,62%

Bisdinitrophenylhydrazon.

Orangegelbe Flocken F. 239°.

40,7 mg Subst.: 93,0 mg CO_2, 16,7 mg H_2O

$C_{36}H_{30}O_8N_8$ (702,3) berechnet: C 61,51% H 4,31%
gefunden: C 62,31% H 4,59%

p-Acetyl-Phenyl-(δ-phenylbutyl)keton.

4,7 g Phenyl-(δ-phenylbutyl)keton (238) werden in 50 ccm Schwefelkohlenstoff gelöst, mit 1,5 g Acetylchlorid (78) versetzt, darauf 5 g Aluminiumchlorid zugegeben. Weiße Kristalle aus Methanol F. 65° 2 g 71% Ausbeute.

32,4 mg Subst.: 97,0 mg CO_2, 20,7 mg H_2O

$C_{19}H_{20}O_2$ (280,16) berechnet: C 81,38% H 7,19%
gefunden: C 81,65% H 7,15%

Bisdinitrophenylhydrazon.

Oefteres Umkristallisieren F. 243—45°.

34,5 mg Subst.: 5,3 ccm (19°/759 mm)

$C_{31}H_{28}O_8N_8$ (640,28) berechnet: N 17,5 %
gefunden: N 17,93%

Cinnamal-p-acetyl-Phenyl-(δ-phenylbutyl)keton.

1,5 g p-Acetyl-Phenyl-(δ-phenylbutyl)keton werden in 9 g Alkohol gelöst, darauf 0,71 g frisch destillierten Zimmtaldehyd und einige Tropfen 10%ige Natronlauge zugegeben. Nach einigen Stunden scheiden sich gelbliche Kristalle ab. 1,9 g Rohpr. 90% Ausb. Aus verdünntem Methanol F. 90°, 1,1 g 52% Ausbeute.

4,325 mg Subst.: 13,52 mg CO_2, 2,58 mg H_2O
$C_{28}H_{26}O_2$ (394,21) berechnet: C 85,24% H 6,65%
gefunden: C 85,32% H 6,68%

Dibenzylaceton.

Die Hydrierung von Dibenzalaceton[11]) führt nicht immer zu einem einheitlichen Reduktionsprodukt. Zu den an verschiedenen Stellen in der Literatur angeführten Vorschriften sei noch hinzugefügt, daß die Hydrierung nach den Angaben von Borsche[12]) dann am günstigsten verläuft, wenn die Wasserstoffaufnahme bei einer Temperatur von 25—30° geschieht. Als Katalysator dient in diesem Falle kolloidales Palladium. 9,5 g Dibenzalaceton ergeben 8 g Dibenzylaceton und 1 g eines festen noch fraglichen Reduktionsproduktes. F. 180° 83% Ausbeute.
Zur einwandfreien Unterscheidung von Dibenzal- und Dibenzylaceton können ihre Dinitrophenylhydrazone herangezogen werden.

Dinitrophenylhydrazon des Dibenzalaceton.

Dunkelrote Kristalle aus Chloroform und Methanol F. 176°.
36,4 mg Subst.: 4,3 ccm N_2 (18°/756 mm)
$C_{23}H_{18}O_4N_4$ (414,14) berechnet: N 13,52%
gefunden: N 13,78%

Dinitrophenylhydrazon des Dibenzylaceton.

Orangerote Blättchen F. 114°.
39,8 mg Subst.: 4,6 ccm N_2 (18°/556 mm)
$C_{23}H_{22}O_4N_4$ (418,18) berechnet: N 13,39%
gefunden: N 13,49%

Umsetzung von Dibenzylaceton mit Benzoylchlorid.

4,8 g Dibenzylaceton werden in 50 ccm Schwefelkohlenstoff (Nitrobenzol ist ungeeignet) gelöst, mit a) 5,6 g Benzoylchlorid, b) mit 2,8 g Benzoylchlorid versetzt, darauf nach und nach 4 g Aluminiumchlorid hinzugefügt. Beim ersten Versuch färbte sich die Lösung dunkelgrün, beim zweiten dunkelrot. Es wird noch 2 Stunden auf dem Wasserbad erwärmt, und das Reaktionsgemisch wie gewöhnlich aufgearbeitet. 3 g Rohprodukt, zähflüssig und dunkelbraun. Nach Destillation im Hochvakuum wird die Substanz etwas heller und läßt sich aus 50%igem Methanol anscheinend zur Kristallisation bringen. Jedoch wird die Kristallmasse nach dem Absaugen und Abpressen auf Ton wieder schmierig. Nach mehreren Kristallisationen erhält man geringe Mengen einer festen Substanz, die bei F. 112° schmilzt.

[11]) B 40 S. 2698 (1907).
[12]) B 45 III S. 3719 (1912).

Das Dinitrophenylhydrazon ist zunächst ölig, erstarrt jedoch nach einigen Wochen teilweise. Es wird hier ein Gemisch von Mono-, Bis-, ja vielleicht sogar Tri-dinitrophenylhydrazon vorliegen. Nach der sonst im allgemeinen glatten Reinigung derartiger Gemische durch Umkristallisieren aus Chloroform und Methanol läßt sich in diesem Falle kein einheitliches Produkt isolieren. Der Schmelzpunkt schwankt zwischen F. 92—140°.

B. Ester.

p-Benzoyl-β-Phenylpropionsäuremethylester.

16,2 g Zimmtsäuremethylester F. 34° werden mit Palladiumtierkohle in 50 ccm reinem Methanol unter Atmosphärendruck bei 20° geschüttelt. Innerhalb 4½ Stunden werden 2240 ccm Wasserstoff absorbiert. Nach Filtrieren und Abdampfen des Methanols erfolgt Destillation des Rückstands im Vakuum Kp/15 mm 126°. 14 g 88% Ausbeute (β-Phenylpropionsäuremethylester).

8,2 g β-Phenylpropionsäuremethylester werden in 50 ccm getrocknetem Schwefelkohlenstoff gelöst, 7 g Benzoylchlorid puriss. zugegeben und langsam mit 7 g fein pulv. Aluminiumchlorid versetzt. Die Lösung färbt sich schwarzrot. Nach 5stündigem Erwärmen erfolgt die Aufarbeitung wie gewöhnlich 10 g Rohprodukt 75% Ausbeute. Die Destillation ergibt eine Substanz, die bei F. 56° erstarrt und aus Methanol umzukristallisieren ist F. 74° weiße Spieße 43% Ausbeute.

40,20 mg Subst.: 112,3 mg CO_2, 21,5 mg H_2O

$C_{17}H_{16}O_3$ (268,13)	berechnet:	C 76,08%	H 6,01%
	gefunden:	C 76,08%	H 5,98%

Dinitrophenylhydrazon.

Aus Chloroform und Methanol F. 136°.

3,744 mg Subst.: 8,42 mg CO_2, 1,45 mg H_2O

$C_{23}H_{20}O_6N_4$ (448,16)	berechnet:	C 61,59%	H 4,5 %
	gefunden:	C 61,34%	H 4,33%

p-Benzoyl-Phenylpropionsäure.

6 g Benzoyl-Phenylpropionsäure-ester werden mit 30 ccm 20%iger Kalilauge verseift. Nach dem Ansäuern erscheint die Säure zunächst ölig, wird nach Anreiben fest. 4,5 g Rohprodukt 95% Ausbeute.

Aus Methanol F. 97° 4,3 g 75% Ausbeute.

41,87 mg Subst.: 116,3 mg CO_2, 21,2 mg H_2O

$C_{16}H_{14}O_3$ (254,11)	berechnet:	C 75,59%	H 5,51%
	gefunden:	C 75,76%	H 5,67%

p-Benzoyl-benzylacetophenon.

2 g Benzoyl-Phenylpropionsäure werden mit 1,1 g Phosphortrichlorid übergossen, auf dem Wasserbad bei 30—40° in gelindem Sieden gehalten und etwa noch 4 Stunden auf 25—30° erwärmt. Das Reaktionsgemisch wird destilliert Kp/15 mm 130 bis 160°. Das Destillat wird sofort mit Schwefelkohlenstoff übergossen, 2 g thiophenfreies Benzol hinzugefügt und mit 2 g Aluminiumchlorid versetzt. Nach einer starken Chlorwasserstoffentwicklung wird noch etwa 2—3 Stunden lang auf dem Wasserbad erwärmt. Aufarbeitung wie gewöhnlich. 1,5 g Rohprodukt 58% Ausbeute. Aus Methanol 0,7 g F. 92—93° 27% Ausbeute. Der Mischschmelzpunkt mit Benzoyl-benzylacetophenon aus Benzylacetophenon und Benzoylchlorid ergab keine Depression.

Das Dinitrophenylhydrazon F. 243° erwies sich ebenfalls als identisch mit dem Dinitrophenylhydrazon des aus Benzylacetophenon gewonnenen Benzoyl-benzylacetophenons.

γ-Phenylbuttersäuremethylester.

Nach der Vorschrift von Borsche[13]) erhält man aus 80 g Bernsteinsäureanhydrid in 320 g Benzol und 200 g Aluminiumchlorid etwa 85 g Rohsäuren, welche mit 10%iger Schwefelsäure in Methanol verestert 70 g Benzoylpropionsäureester Kp/12 mm 172° ergeben. Die Reduktion dieses Esters geschieht ebenfalls nach einer Anleitung von Borsche[14]) mittels Zinkamalgam.

19 g Benzoylpropionsäureester (192) werden mit 130 g amalgam. Zink in 350 ccm Salzsäure und 250 ccm Methanol 25 Stunden lang gekocht, wobei achtmal nach je 3 Stunden 25 ccm Salzsäure conc. hinzugegossen werden. Darauf wird zur Entfernung des Methanols eine ½ Stunde lang Wasserdampf hindurchgeblasen. Geringe Mengen von Ester, die mitübergehen, werden durch Aussalzen der Vorlage und Ausaethern zurückgewonnen. Der Rückstand der Wasserdampfdestillation wird mit Methylenchlorid ausgezogen; nach dem Trocknen mit Natriumsulfat und Abdestillieren des Lösungsmittels wird der Rückstand (Gemisch von Phenylbuttersäureester und -Säure) nochmals verestert. 14 g Rohpr. 79% Ausbeute Kp/12 mm 138—139°.

38,2 mg Subst.: 12,8 ccm $Na_2S_2O_3$ ($^1/_{10}$ n)

$C_{11}H_{14}O_2$ (178) berechnet: CH_3O 17,40%

gefunden: CH_3O 17,32%

---

[13]) B 47 S. 1110 (1914).

[14]) B 52 S. 2083 (1919).

p-Benzoyl-γ-Phenylbuttersäuremethylester.

8,9 g Phenylbuttersäuremethylester werden mit 7 g frisch dest. Benzoylchlorid in 100 ccm über Calciumchlorid getrocknetem Schwefelkohlenstoff gelöst. Darauf erfolgt portionweises Eintragen von 7 g Aluminiumchlorid und 5stündiges Erwärmen auf dem Wasserbad. Nach Beendigung der Chlorwasserstoffentwicklung wird der Schwefelkohlenstoff abdestilliert, der Rückstand mit Salzsäure und Eis 1:2 zersetzt und mit Natriumcarbonat durchgeschüttelt. Die weitere Aufarbeitung geschieht wie gewöhnlich. Nach öfterem Destillieren Kp/0,2 mm 190—195° erhält man eine analysenreine Flüssigkeit.

32,3 mg Subst.: 90,5 mg CO_2, 18,4 mg H_2O

$C_{18}H_{18}O_3$ (282,14)	berechnet:	C 76,56%	H 6,43%
	gefunden:	C 76,41%	H 6,38%

Dinitrophenylhydrazon.

Zuerst ölig, nach mehreren Tagen fest werdend F. 112—116°. Aus Chloroform und Methanol F. 127—128°.

3,481 mg Subst.: 7,95 mg CO_2, 1,29 mg H_2O

$C_{24}H_{22}O_6N_4$ (462,18)	berechnet:	C 62,31%	H 4,8 %
	gefunden:	C 62,29%	H 4,15%

Diphenyloctandilacton (?).

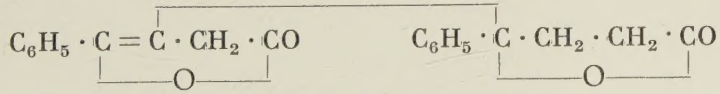
Als Nebenprodukt bei der Darstellung des Phenylbuttersäuremethylesters tritt nach der Aufarbeitung der Clemmensen reduktion (nach dem Abdampfen des Methylenchlorids) eine weiße Substanz auf, die sich durch besondere kristalline Struktur auszeichnet F. 262°. Sie ist in fast sämtlichen Lösungsmitteln sehr schwer löslich, und läßt sich nur aus einem Gemisch von Chloroform und Methanol umkristallisieren.

38,1 mg Subst.: 104,3 mg CO_2, 19,5 mg H_2O

gefunden: C 74,66% H 5,73%

daraus die Bruttoformel: $C_{20}H_{18}O_4$ sie ist frei von Methoxyl!

In der Literatur findet man unter Beilstein Syst. Nr. 2769 von Fittig A 334, KO ein Diphenyloctendilacton F. 226 bis 227°, das aus Benzoyl-propionsäure und Essigsäureanhydrid erhalten wurde und folgende Konstitution besitzt:



deren Summenformel $C_{20}H_{16}O_4$ ist.

Es ist möglich, daß in $C_{20}H_{18}O_4$ das gesättigte Diphenyloctandilacton vorliegt.

Vorliegende Arbeit wurde im Chem. Institut der Universität Frankfurt a. M. auf Anregung und unter Leitung von

Herrn Professor Dr. Walther Borsche

von Juli 1933 bis April 1935 ausgeführt.

Es sei mir gestattet, an dieser Stelle meinem hochverehrten Lehrer, Herrn Prof. Dr. W. Borsche, für die wissenschaftliche Förderung und mannigfache Unterstützung, sowie für das mir stets bewiesenen Wohlwollen meinen besten Dank auszusprechen.

Lebenslauf.

Ich, Fritz Roell, wurde am 19. April 1910 als Sohn des Reichsbahninspektors Georg Roell zu Neu-Isenburg geboren und bin im Besitz der deutschen Staatsangehörigkeit. Nach Besuch der Volksschule und Liebig-Oberrealschule verließ ich letztere Ostern 1929 mit dem Zeugnis der Reife. An der hiesigen Universität widmete ich mich dem Studium der Chemie (1. Verbandsexamen Nov. 1931, 2. Verbandsexamen Juni 1933).

Meine akademischen Lehrer waren: die Professoren Borsche, Bonhoeffer, v. Braun, Déguisne, Firbas, F. L. Hahn, G. Hahn, Klieneberger, Küster, Laibach, Magnus, Nacken, Overbeck, Schwarz, Speyer und Wachsmuth.

Ihnen allen fühle ich mich zu großem Dank verpflichtet.